# Seminario internacional “Hacia una politica Nacional de Bioenergia06”

## “Producción de BioDiesel a pequeña escala, optimización del combustible”

Ing. Igor Ruiz-Tagle, Luis Astudillo y Claudio Tenreiro

Dpto Ciencias de La Ingeniería-Instituto de Química de Recursos Naturales

Universidad de Talca

# Objetivos

- Optimizar el BD como combustible
- Implementar una planta piloto de producción
- Estandarizar el proceso productivo, combustión y análisis de emisiones
- Realizar transferencia tecnológica y capacitación a la comunidad para utilización del BD

# Generalidades

- El compuesto vulgarmente conocido por “biodiesel” es un éster derivado de un acido graso (R-COO-R’), se sustituye el protón del ácido carboxílico (R-COOH) por el radical (R’) derivado de un alcohol (R’OH).

# Generalidades

- La composición de los aceites crudos se considera principalmente de triglicéridos de ácidos grasos y ácidos grasos libres entre estos:
- Ácido Palmítico (C16) ≈ 12 %
- Ácido Esteárico (C18) ≈ 6 %
- Ácido linoleico (C18:2) ≈ 40 %
- Ácido oleico(C18:1) < 10 %
- Ácido linolénico (C18:3) < 5 %

# Generalidades

- La producción de biodiesel se puede considerar una actividad del tipo verde al aportar al desarrollo global rebajando los índices de contaminación por aceites y grasas, a  la vez que satisface la necesidad de energía por un sector de la sociedad, por ej.: pymes del tipo agroindustrial.

# Propiedades comparativas de Diesel grasa animal y aceite vegetal

| Properties | Diesel | Animal Fat | Vegetable oil |
|---|---|---|---|
| Density ($kg/m^3$) | 840 | 918 | 904 |
| LHV (kJ/kg) | 42500 | 39800 | 37000 |
| Viscosity (cst) | 4.59 | 49.93 | 40 |
| Cetane Number | 45-55 | 40-45 | 35-40 |
| Flash Point (°C) | 75 | 96 | 120 |
| Carbon (% mass) | 84-87 | 73 | 77.6 |
| Hydrogen (% mass) | 13-16 | 12.3 | 11.6 |
| Oxygen (%mass) | 0 | 12.5 | 10.8 |
| Sulphur (% mass) | 0.29 | 0 | 0 |

# Propiedades de Diesel, aceite de “canola”, Diesel de aceite vegetal y Aceite trans-esterificado (BD)

| PROPERTIES | DIESEL OIL | CANOLA OIL | VEGETABLE DIESEL | TRANSESTERIFIED OIL |
|---|---|---|---|---|
| Density (g/ml), 20º C | 0.83 | 0.92 | 0.84 | 0.88 |
| Calorific value (MJ/l) | 38.3 | 36.9 | - | 33.3 |
| Viscosity ($mm^2/s$), at 37.8º C | 3.86 | 37 | 3.5 | 4.7 |
| Sulfur Content (%) | 0.15 | 0.0012 | 0.007 | 0.01 |
| Cetane Index | 48 | 48 | 50.1 | 44.6 |

# Metodologías de preparación

Método Básico.

- Es el método de mayor difusión y estudio actualmente
  - **Preparación del alcóxido de ataque/reemplazo**
  - Se calienta un alcohol en presencia de una solución fuertemente básica, se obtiene el alcóxido correspondiente
  - Purificación del alcóxido, si es necesario.
  - **Adición del aceite y calentamiento de la mezcla en agitación constante**
  - Separación de glicerina
  - Lavado y/o neutralización del éster
  - Caracterización
  - Reacciones características
  - Formación del alcóxido

# Método básico

Ventajas y Desventajas:

- Se produce saponificación parcial o total si hay humedad contenida en los reactivos, ésta se incrementa al utilizar ácidos grasos de desecho o si existe base disuelta en agua al momento de combinar la solución de alcóxido con el aceite o grasa.
- Se deben realizar etapas de separación de glicerina
- Los métodos informados utilizan etapas de tiempo muerto muy largas para procesos industrializados
- El éster obtenido se degrada por oxidación o cuando esta en presencia de agua

# Vía Ácida

- Se trabaja con aceite o grasa, un alcohol y un acido mineral como promotor de la reacción por aporte protónico,
  - Secado del aceite
  - Mezcla con alcohol
  - Adición del ácido y calentamiento de la mezcla en agitación constante
  - Enfriamiento y separación de glicerina, si es necesario
  - Separación del exceso del alcohol
  - Lavado y/o neutralización del éster
  - Caracterización

# Ventajas y Desventajas

- Única etapa de reacción
- Es más efectiva si se utilizan ácidos grasos de desecho, por el mayor contenido de ácidos libres
- Se pueden realizar todas las operaciones en el mismo reactor (secado, síntesis y separación)
- Los reactivos deben agregarse en un orden especifico para evitar reacciones no deseadas
- El proceso es reversible en presencia de pequeñas cantidades de agua

# Alternativa para aprovechamiento de aceites; Catálisis Heterogénea

- La síntesis se realiza de forma similar a los métodos anteriores pero utilizando en el reactor un sustrato que reaccione parcial o completamente con el aceite, por ejemplo una sal como el fosfato de sodio, acetato o el sulfato de sodio, zeolitas o una resina de intercambio, en medio alcohólico. La reacción de esterificación ocurre en la superficie del sólido y a una temperatura mayor que los métodos anteriores debido a las propiedades de la mezcla.

# Ventajas y Desventajas

- Las sales utilizadas generan una mayor superficie de contacto, sirven como moderadores para realizar la reacción homogéneamente y actúan como retenedores de las moléculas de agua que se forman en la reacción o provenientes de los insumos.
- No es necesaria la agitación debido a los núcleos de ebullición
- Las sales pueden actuar como superficie filtrante en la separación.
- Como los métodos anteriores el producto puede degradarse, por presencia de agua
- Los sólidos deben tratarse para ser reutilizados  o para su desecho y disposición final

# Cracking catalítico

- Pirolisis sólida por medio de una sal, se persigue destruir el aceite o grasa para recuperar por destilación distintas fracciones de hidrocarburos y compuestos. El principal producto obtenido es denominado diesel vegetal. Los compuestos más utilizados son acetato de sodio, sales ácidas de sodio ($NaHCO_3$, $Na_xH_xPO_4$, etc.)

# Ventajas y Desventajas

- Debido a la superficie de contacto la reacción es homogénea.
- El principal producto es de propiedades muy similares a las del diesel fósil. Entre otros se obtiene un alto porcentaje de gasoil (tipo octano), GLP, etc.‡
- El proceso se ha investigado desde hace varias décadas
- Se requiere de una mayor energía en el proceso
- Se debe tener un buen sistema de control térmico y de caracterización on-line para separar adecuadamente
- Se pueden incorporar trazas de algunos compuestos o elementos no deseados como P, N o S, si es que se utilizan sales con estos elementos en el proceso o desde las paredes del reactor.
- Existe gran cantidad e instalaciones industriales que realizan pirolisis de otros materiales adaptables
- Los sólidos deben tratarse para ser reutilizados o para su desecho y disposición final

# Reacciones características

***Esterificación del ácido graso***

$R'OH + RCOOH \leftrightarrow RCOO\text{-}R' + H_2O$

***Formación del alcóxido***

$CH_3OH + NaOH \rightarrow CH_3O\cdot Na + H_2O$

***Ataque al éster de ácido graso***

$CH_3O\cdot + RCOOR' \rightarrow R'COO\text{-}CH_3 + ROH$

$$
\begin{array}{lcccccc}
CH_2OCOR''' & & & & CH_2OH & & R'''COOR \\
| & & & \text{Catalyst} & | & & \\
CH_2OCOR'' & + & 3\ ROH & \text{------>} & CH_2OH & + & R''COOR \\
| & & & & | & & \\
CH_2OCOR' & & & & CH_2OH & & R'COOR
\end{array}
$$

# Resultados

BPASU BIODIESEL PELLY ACEITE SIN USO

| Cima | Area | % composici—n | Compuesto |
|---|---|---|---|
| 32.21 | 5,886,661 | 15.2% | Methyl Ester, ēcido Hexadecanoico |
| 36.37 | 30,186,186 | 78.0% | Methyl ester, (z) ēcido 6-Octadecanoico |
| 36.69 | 2,160,956 | 5.6% | 1,3-Cyclododecadieno |
| 39.68 | 212,236 | 0.5% | |
| 40.14 | 241,531 | 0.6% | |
| Total | 38,687,570 | 100.0% | |

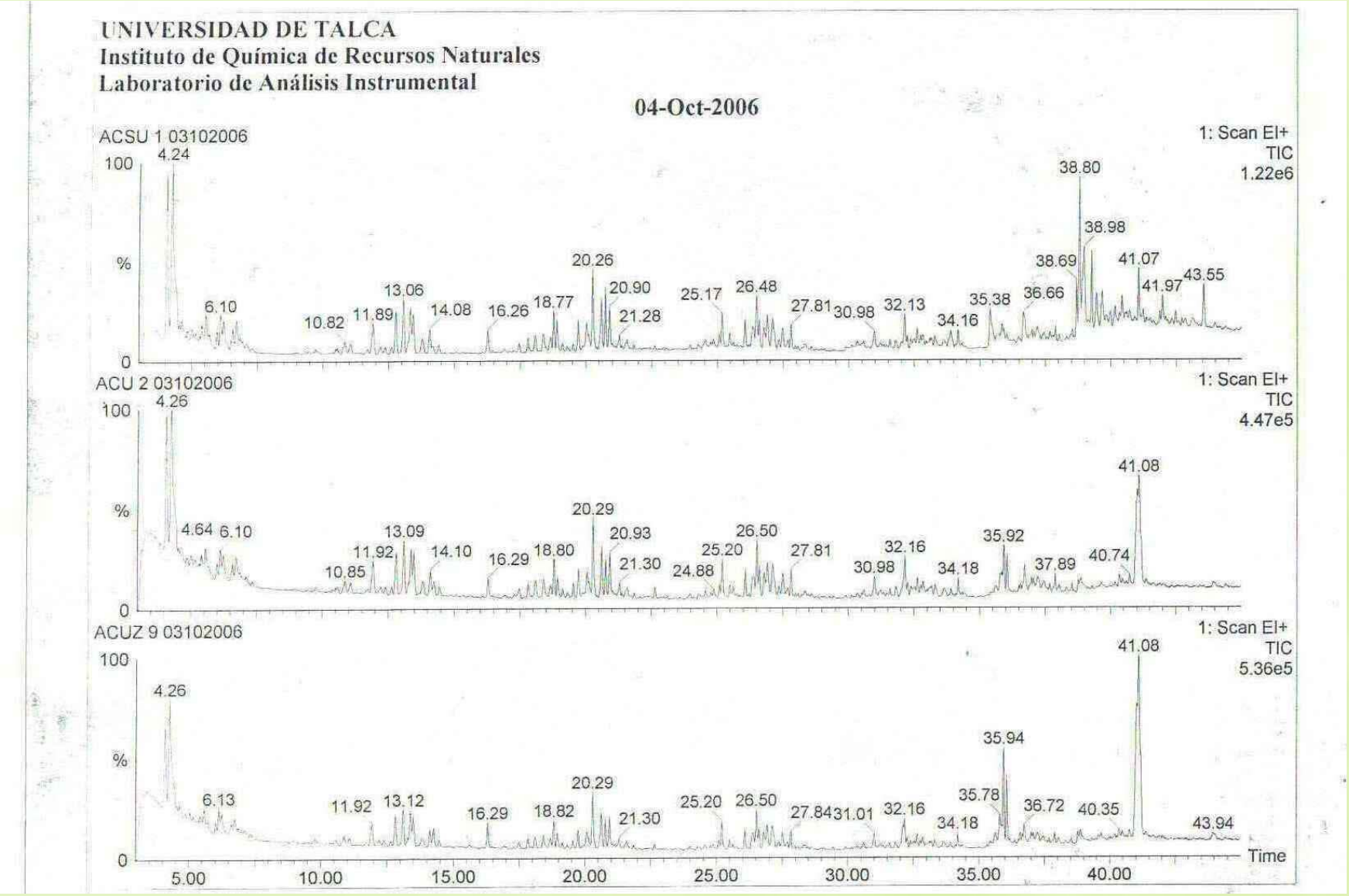
BAASU BIODIESEL ēCIDO ACEITE SIN USO

| Cima | Area | % Composici—n | Compuesto |
|---|---|---|---|
| 33.78 | 1236973 | 20.7% | ETHYL ESTER, ACIDO HEXADECANOiCO |
| 37.69 | 4247749 | 70.9% | ETHYL ESTER, ACIDO OCTADECANOiCO |
| 37.89 | 475611 | 7.9% | ETHYL ESTER, ACIDO NONADECANOICO |
| 41.24 | 28691 | 0.5% | |
| Total | 5989024 | 100.0% | |

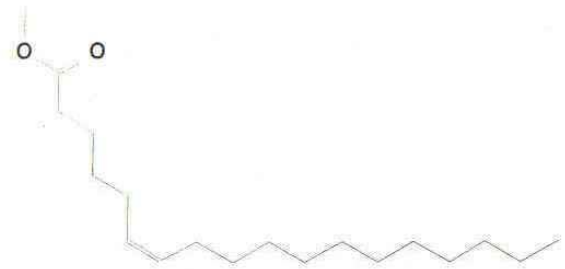
BPAU BIODIESEL PELLY ACEITE USADO

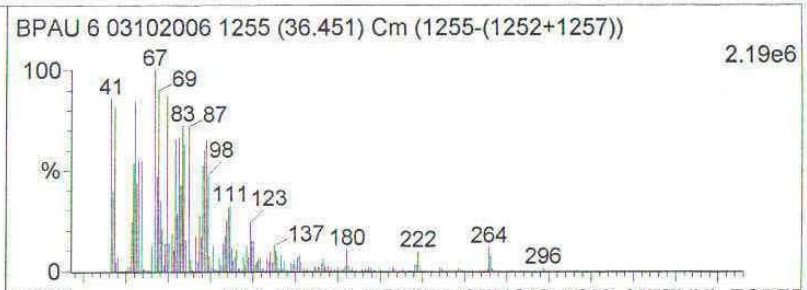
| Cima | Area | % Composi | Compuesto |
|---|---|---|---|
| 32.21 | 5,644,602 | 13.7% | METHYL ESTER, ēCIDO HEXADECANOICO |
| 36.37 | 32,231,096 | 78.5% | METHYL ESTER, ēCIDO 6-OCTADECANOICO |
| 36.66 | 2,785,356 | 6.8% | METHYL ESTER, ēCIDO 6-TETRADECANOICO |
| 40.16 | 224,294 | 0.5% | |
| 44.03 | 195,628 | 0.5% | |
| TOTAL | 41,080,976 | 100.0% | |

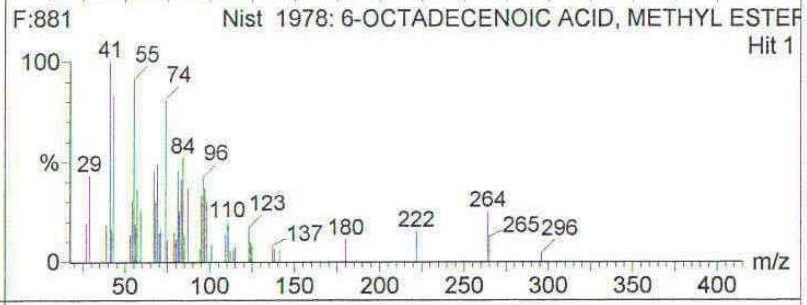
# Caracterización de aceites



**6-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER, (Z)-**
**PM 296**

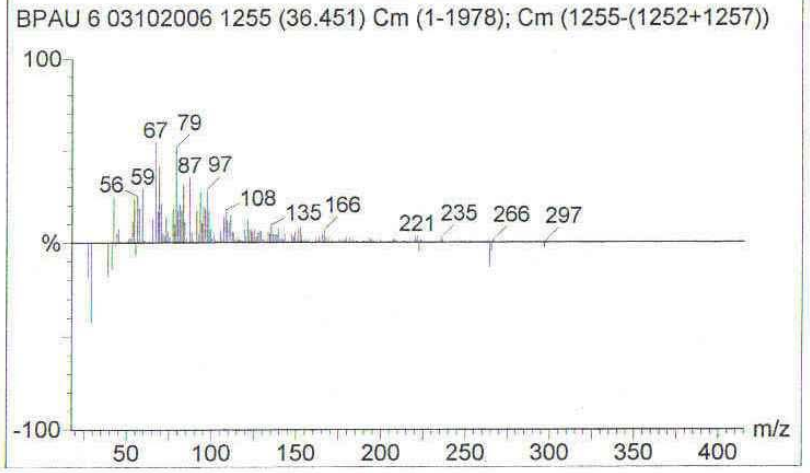




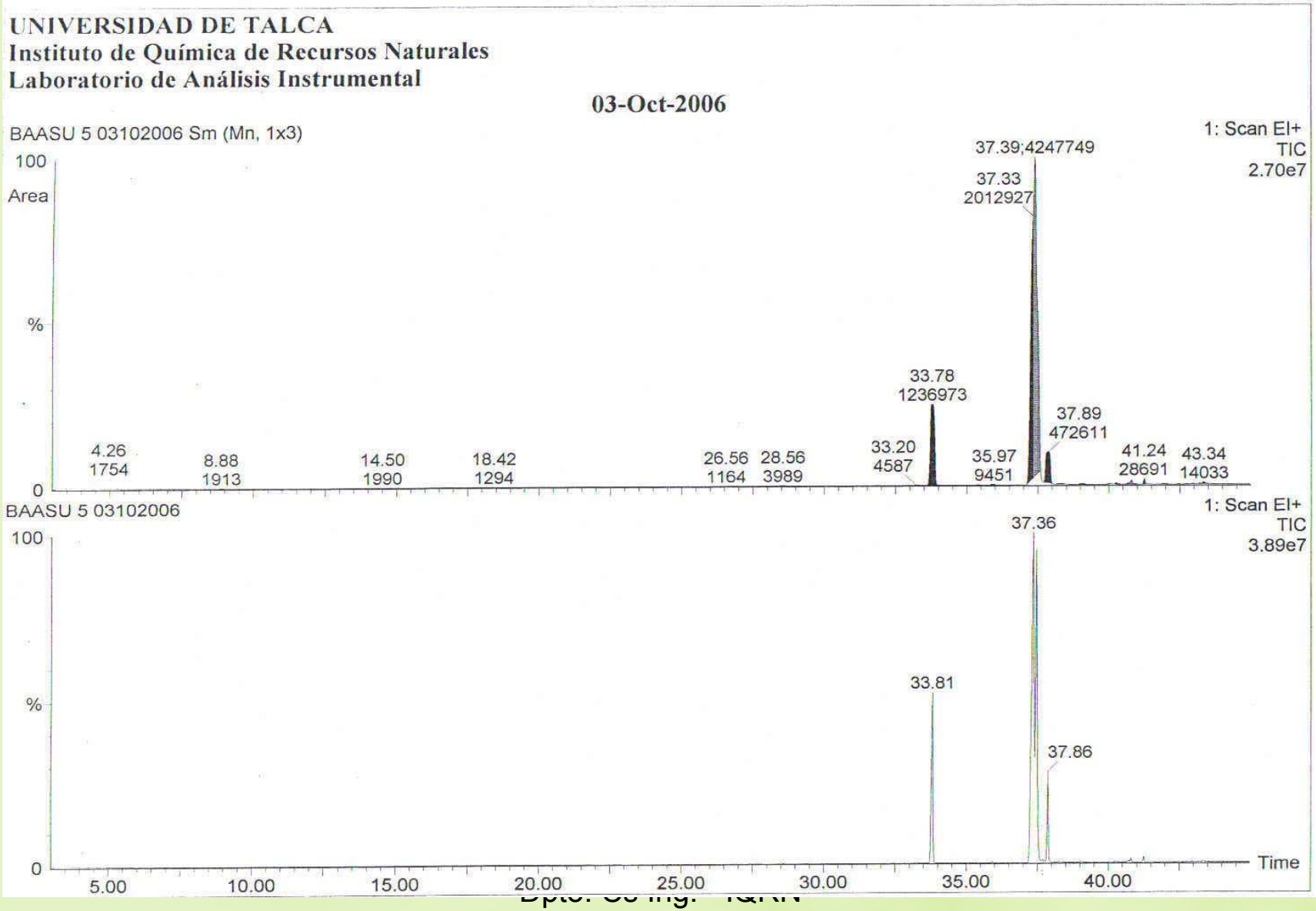




| Hit | Compound Name | Formula |
|---|---|---|
| 1 | 6-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER, (Z)- | C19H36O2 |
| 2 | 9-OCTADECENOIC ACID (Z)-, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 3 | 7-HEXADECENOIC ACID, METHYL ESTER, (Z)- | C17H32O2 |
| 4 | 9-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER, (E)- | C19H36O2 |
| 5 | 10-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 6 | 6-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 7 | 9-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 8 | 8-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 9 | 11-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER, (Z)- | C19H36O2 |
| 10 | 13-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 11 | 12-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 12 | 14-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 13 | 16-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 14 | 7-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 15 | 11-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 16 | 5-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 17 | 15-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 18 | EICOSENOIC ACID, METHYL ESTER | C21H40O2 |
| 19 | 13-DOCOSENOIC ACID, METHYL ESTER, (Z)- | C23H44O2 |
| 20 | 10-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER, (E)- | C19H36O2 |

**INSTITUTO DE QUIMICA DE RRNN**
**LAB. DE ANALISIS INSTRUMENTAL**
**03-Oct-2006**

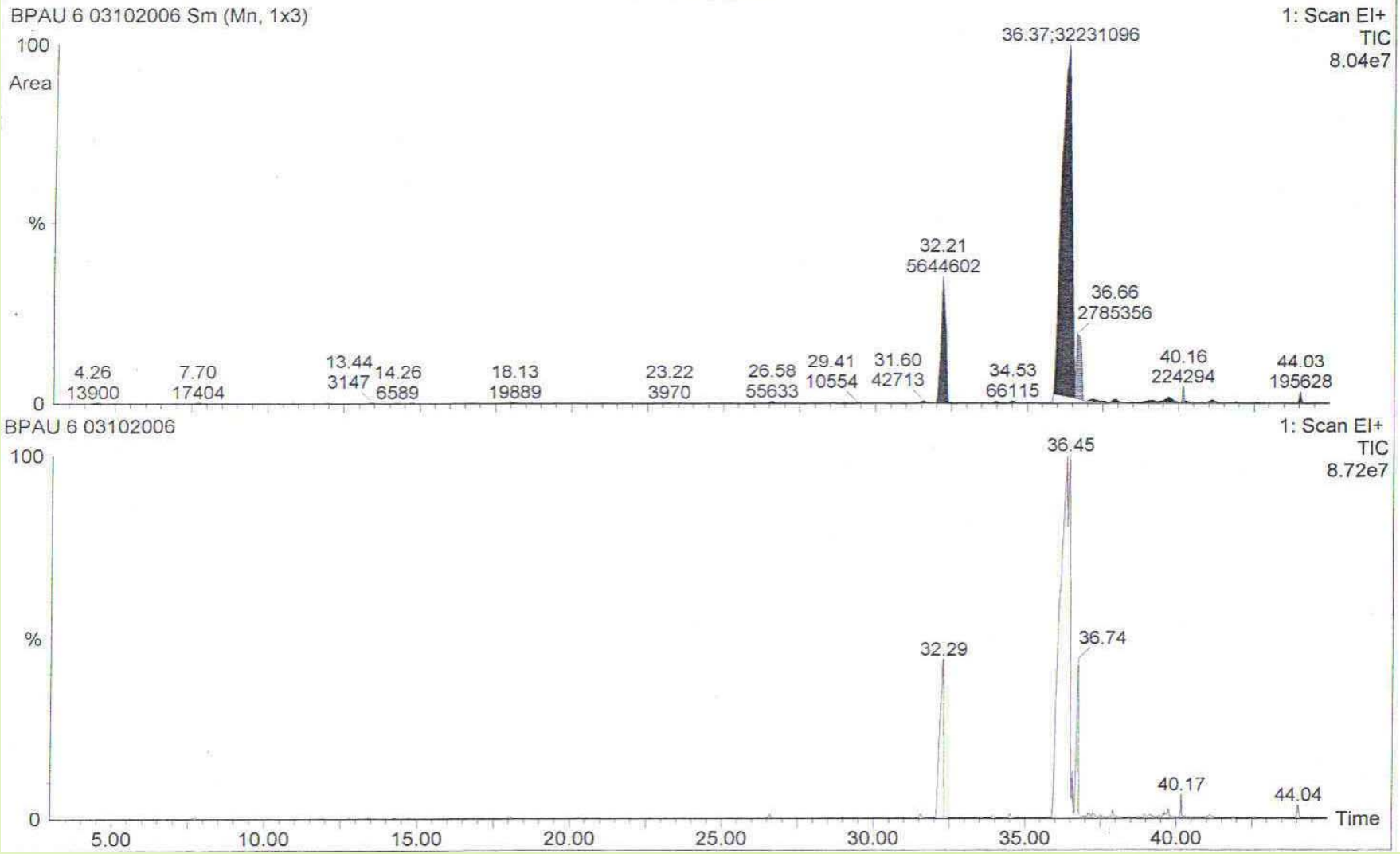


# Resultados BD

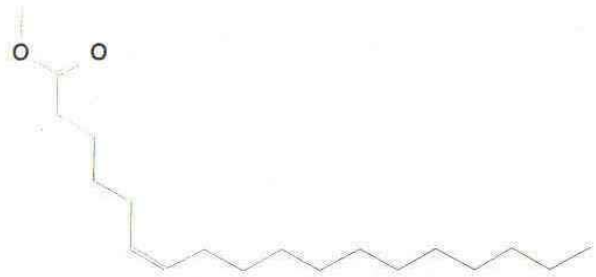


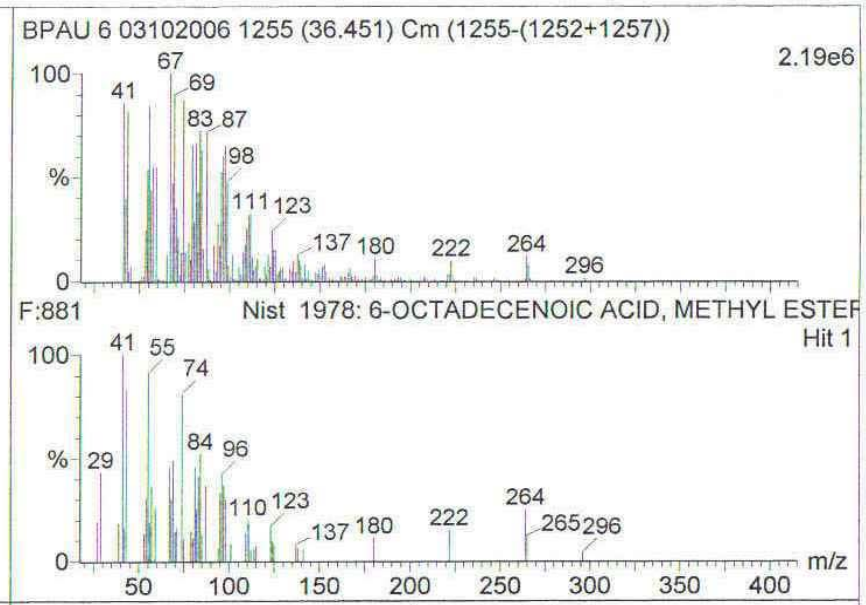
**UNIVERSIDAD DE TALCA**
**Instituto de Química de Recursos Naturales**
**Laboratorio de Análisis Instrumental**

**03-Oct-2006**



**6-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER, (Z)-**
**PM 296**

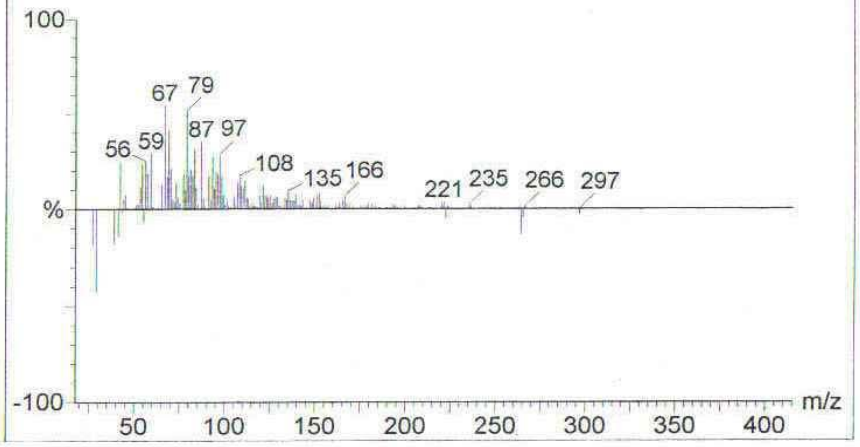





| Hit | Compound Name | Formula |
|---|---|---|
| 1 | 6-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER, (Z)- | C19H36O2 |
| 2 | 9-OCTADECENOIC ACID (Z)-, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 3 | 7-HEXADECENOIC ACID, METHYL ESTER, (Z)- | C17H32O2 |
| 4 | 9-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER, (E)- | C19H36O2 |
| 5 | 10-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 6 | 6-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 7 | 9-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 8 | 8-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 9 | 11-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER, (Z)- | C19H36O2 |
| 10 | 13-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 11 | 12-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 12 | 14-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 13 | 16-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 14 | 7-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 15 | 11-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 16 | 5-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 17 | 15-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER | C19H36O2 |
| 18 | EICOSENOIC ACID, METHYL ESTER | C21H40O2 |
| 19 | 13-DOCOSENOIC ACID, METHYL ESTER, (Z)- | C23H44O2 |
| 20 | 10-OCTADECENOIC ACID, METHYL ESTER, (E)- | C19H36O2 |

**INSTITUTO DE QUIMICA DE RRNN**
**LAB. DE ANALISIS INSTRUMENTAL**
**03-Oct-2006**

BPAU 6 03102006 1255 (36.451) Cm (1-1978); Cm (1255-(1252+1257))



# Desventajas del biodiesel en Chile

- Abastecimiento de aceites de desecho o crudo
- Menor potencia calorífica ( 5- 10 %)
- Viscosidad mas alta

- Esto último esta siendo investigado para favorecer el uso en motores de combustión. Aún cuando el Biodiesel posea una potencia calorífica menor que la del diesel regular (BD ≈ 36000 kJ/kg y D≈ 43000 kJ/kg) su utilización pese al menor calor se justifica por una combustión más limpia que técnicamente produce $CO_2$ y $H_2O$, el aumento comparativo de los $NO_x$ es debido principalmente a los grandes volúmenes de aire inyectado y la temperatura de la combustión.

# Recommendation

- Se ha tendido a trabajar con compuestos de tipo lineal ya que son más “biodegradables”, de fácil obtención ya sea como reactivos crudos o desechos provenientes de las actividades industriales o de consumo.

- Los “biodiesel” de cadenas lineales de forma natural, por sus estructuras, tienen propiedades diferentes a la del diesel derivado del crudo, como; la viscosidad, punto de ebullición e inflamación, ya que la mayoría estas propiedades y otras son dependientes del largo de  cadena, ramificaciones y grupos funcionales presentes.

- Síntesis
- Calor de combustión y Potencia Calorífica
- Etapas críticas del proceso
- Disponibilidad de Insumos
- Reqerimientos e Impacto

# Glosario

- **Número de cetano**
  Utilizado en los combustibles para clasificarlos según su temperatura de inflamación. El número se obtiene de comparar el punto de inflamación de un combustible con el punto de inflamación de una mezcla con un porcentaje de cetano y de alfa-metilnaftalina. Un combustible con número de cetano 95 indica que su inflamación se produce en el mismo punto que una mezcla de 95 partes de cetano por 5 de alfa-metilnaftalina. Cuanto mayor sea el número de cetano más alto es el momento de inflamación del combustible y más se puede subir la relación de compresión.
- **Número de octano**
  Utilizado en los combustibles para clasificarlos según su temperatura de inflamación. El número se obtiene de comparar el punto de inflamación de un combustible con el punto de inflamación de una mezcla con un porcentaje de isoctano y de eptano. Un combustible con número de octano 98 indica que su inflamación se produce en el mismo punto que una mezcla de 98 partes de isoctano por 5 de eptano. Cuanto mayor sea el número de octano más alto es el momento de inflamación del combustible y más se puede subir la relación de compresión.

- Diesel: Mezcla de hidrocarburos de peso molecular variado, principalmente de C10
- Biodiesel: R’- esteres de ácidos grasos
- Diesel vegetal: mezcla de hidrocarburos obtenidos por cracking catalítico

# Referencias


- **The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks**; Mustafa Canakci ¤; *Department of Mechanical Education, Kocaeli University, 41380 Umuttepe-Izmit, Turkey;* Bioresource Technology 98 (2007) 183–190, Received 16 March 2005; received in revised form 25 April 2005; accepted 23 November 2005, Available online 18 January 2006
- [1] **Experimental investigation of control of NOx emissions in biodiesel-fueled compression ignition engine**; Deepak Agarwala, Shailendra Sinhab, Avinash Kumar Agarwalb, _aEnvironmental Engineering and Management Program, Indian Institute of Technology Kanpur, Kanpur-208 016, India, bDepartment of Mechanical Engineering, Indian Institute of Technology Kanpur, Kanpur-208 016, India; Renewable Energy 31 (2006) 2356–2369, Received 1 June 2005; accepted 6 December 2005, Available online 27 January 2006
- [1] **USE OF ANIMAL FAT – WATER / ALCOHOL EMULSIONS AS FUEL IN A DIESEL ENGINE. EFFECT OF MICRO-EXPLOSION;** Anthony KERIHUEL, Senthil Kumar MASIMALAI , Jérôme BELLETTRE*and Mohand TAZEROUT; Ecole des Mines de Nantes, 4, rue Alfred Kastler, B.P. 20722, 44 307 NANTES Cedex 3; **World Renewable Energy Congress 2006, Florence**
- [1] **Biodiesel Constraints versus Synthetic Diesel-GTL, Dimethyl Eter-DME and Green Diesel Perspectives in Brazil;** Carioca, J.O.Ba.; Moraes, Cb; Janssens, Mc; Peixoto, M.C.Sd. a Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 858, Fortaleza, Brazil, b Instituto National de Tecnologia, Av. Venezuela 82, Rio de Janeiro, Brazil, c University of Bonn, Unit of Tropical Crops, Bonn, Germany, d PADETEC, Av.do Contorno,S/N Bloco 310, Fortaleza, Brazil; **World Renewable Energy Congress 2006, Florence**
- [1] **Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process**; Eiji Minami, Shiro Saka *; Graduate School of Energy Science, Department of Socio-Environmental Energy Science, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan; Fuel 85 (2006) 2479–2483, Received 4 January 2006; received in revised form 28 February 2006; accepted 1 April 2006, Available online 26 May 2006
- [1] **Parametric study on the transesterification of neat and used frying oil for biodiesel production**; D.Y.C. Leung, Y. Guo Department of Mechanical Engineering, the University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong, China; **World Renewable Energy Congress 2006, Florence**¶

- [1] **Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot**; Juhun Song a,1, Mahabubul Alam a,2, André L. Boehman a,*, Unjeong Kim b; a *The Energy Institute, The Pennsylvania State University, 405 Academic Activities Building, University Park, PA 16802, USA,*, b *Department of Physics, The Pennsylvania State University, 205 Osmond Building, University Park, PA 16802, USA;* Combustion and Flame 146 (2006) 589–604, Received 1 March 2006; received in revised form 20 May 2006; accepted 23 June 2006, Available online 9 August 2006
- [1] **Transesterification of Palm Oil to Biodiesel Using Solid Catalyst;** M.L. Kho, K.T. Lee, S. Bhatia, A.R. Mohamed; School of Chemical Engineering, Universiti Sains Malaysia, Engineering Campus, Seri Ampangan, 14300 S.P.S., Penang, Malaysia; **World Renewable Energy Congress 2006, Florence**
- [1] **Production of Biodiesel from Trap Grease;** Michio Ikura, Lia Kouchachvili and Gianni Caravagio; CANMET Energy Technology Centre – OttawaNatural Resources Canada, 1 Haanel Drive, Nepean, Ontario K1A 1M1, Canada; **World Renewable Energy Congress 2006, Florence**
- [1] **Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst**; Naomi Shibasaki-Kitakawa (a), Hiroki Honda a, Homare Kuribayashi (a), Takuji Toda (a), Takuya Fukumura (b), Toshikuni Yonemoto (a)*; a Department of Chemical Engineering, Tohoku University, Aoba-yama 6-6-07, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan, b Department of Chemical Engineering, Ichinoseki National College of Technology, Ichinoseki 021-8511, Japan; Bioresource Technology 98 (2007) 416–421, Received 29 July 2005; received in revised form 5 December 2005; accepted 7 December 2005, Available online 7 February 2006
- **[1] Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester–diesel fuel blends**; Duran AltÂparmak a, Ali Keskin a, Atilla Koca a, Metin Gürü b,¤; a *Technical Education Faculty, Gazi University, 06500 Ankara, Turkey,* b *Engineering and Architectural Faculty, Gazi University, 06570 Maltepe, Ankara, Turkey;* Bioresource Technology 98 (2007) 241–246, Received 4 June 2004; received in revised form 4 January 2006;
- accepted 20 January 2006, Available online 9 March 2006

# Agradecimientos


- Al IQRN por la facilitación de equipos e instalaciones
- Facultad Ing.
- Dpto. de Cs de la Ing. Por el financiamiento
- Al pub….